

## BUNDE●REPUBLIC DEUTSCH●LAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 27 FEB 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 09 522.5

**BEST AVAILABLE COPY****Anmeldetag:**

5. März 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Wella Aktiengesellschaft, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:**Mittel und Verfahren zum gleichzeitigen  
Aufhellen und Färben von Keratinfasern**IPC:**

A 61 K 7/13

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 11. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Eberl

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Mittel und Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern**

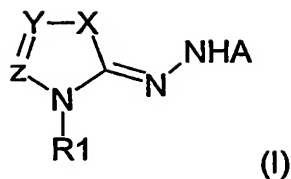
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat als Entwicklersubstanz, und mindestens ein Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen enthält, und einen basischen pH aufweist sowie ein Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern unter Verwendung des vorgenannten Mittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauantteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können

aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt. Mit den üblichen Oxidationsfärbemitteln ist in der Regel eine Aufhellung von ein bis zwei Tonstufen möglich. Ebenfalls ist es möglich, zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern eine Kombination aus oxidationsstabilen direktziehenden Farbstoffen und Oxidationsmitteln zu verwenden. Derartige Mittel werden zum Beispiel in der WO 97/20545 oder in der WO 02/074270 beschrieben. Im Vergleich zu mit Oxidationsfärbemitteln erzielten Färbungen besitzen mit Direktziehern erhaltene Färbungen in der Regel jedoch eine geringere Haltbarkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Färbemittel für Keratinfasern zur Verfügung zu stellen, das bei basischen pH-Werten beständige Färbungen ergibt, eine Aufhellung von mindestens vier Tonstufen ermöglicht und sowohl die Nuancierung von Modetönen als auch Naturtönen erlaubt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern (A) auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches einen basischen pH-Wert aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

**X** gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

**Y** gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

**Z** gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

**A** Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

**R1** und **R2** gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine C(O)-Alkylgruppe, eine C(O)-Phenylgruppe, eine C(O)NH-Alkylgruppe, eine C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

**R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-

aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;  
 und wenn Y und Z gleich C-R3 und C-R4 sind, R3 und R4 gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannte Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz, und

(c) als Oxidationsmittel eine Kombination aus mindestens einem Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthält.

Bevorzugt sind Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen gilt:

- (i) X ist gleich Schwefel, Y ist gleich C-R3, Z ist gleich C-R4 und A stellt ein Wasserstoffatom dar, oder
- (ii) X ist gleich N-R2, Y ist gleich Stickstoff und A stellt ein Wasserstoffatom;

wobei Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze mit X gleich Schwefel, Y gleich C-R3, Z gleich C-R4 und A gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen genannt werden:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,

5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,



3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,  
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon  
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,

1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Diaminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Anilino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-(methylthio)- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonylfluorid,  
 4-Methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Hydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Carboxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,3,4-Trimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und  
 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden  
 Thiazolon-hydrazon-Derivate besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-  
sulfonsäure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,

3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure October 1978, Seite 42 – 44, No. 17434, oder in Analogie zu den in der WO 02/074268 bzw. DE 1 049 381 B beschriebenen Verfahren, sowie dem in Journal of Chemical Research, Synopses (1998), Seite 12-13, beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Kupplersubstanzen kommen insbesondere die folgenden Kupplersubstanzen oder deren Salze in Betracht:

N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin,

1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan,  
 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol,  
 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol,  
 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-  
 methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-  
 2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol,  
 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-  
 amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol,  
 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-  
 phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol,  
 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol,  
 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-  
 amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol,  
 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-  
 chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-  
 naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin,  
 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-  
 benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol,  
 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-  
 benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol,  
 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol,  
 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure,  
 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-  
 benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol,  
 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol  
 und 2,3-Indolindion in Betracht.



Als Persulfatsalze kommen zum Beispiel Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat oder deren Mischungen in Betracht.

Die Persulfatsalze sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Das Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 4 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das Gewichtsverhältnis zwischen Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) beträgt hierbei vorzugsweise etwa 1:1 bis 1:20, insbesondere 1:2 bis 1:10.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den Kupplersubstanzen gegebenenfalls zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten, sofern diese gegenüber den verwendeten Oxidationsmitteln ausreichend stabil sind.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) gegebenenfalls weitere übliche Entwicklersubstanzen enthalten, sofern diese gegenüber den verwendeten Oxidationsmitteln ausreichend stabil sind

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen und die zusätzlichen Entwicklersubstanzen sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Kupplersubstanzen werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Persulfatsalz und dem Wasserstoffperoxid versetzt. Der pH-Wert wird ggfs. anschließend mit einem Alkalisierungsmittel auf den gewünschten alkalischen pH-Wert eingestellt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen und das Persulfatsalz sowie ggfs. weitere Zusatzstoffe (beispielsweise direktziehende Farbstoffe und/oder zusätzliche Entwicklersubstanzen) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Kupplersubstanzen und des Persulfatsalzes sowie der übrigen festen Zusatzstoffe mit der Wasserstoffperoxid-Zubereitung und ggf. einer die übrigen Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines Mehrkomponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, und einer das Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden 3. Komponente (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel), vor.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, und einer das Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden 3. Komponente (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel).

Selbstverständlich können auch die vorgenannten Mittel der Komponenten (A1), (A2) und (A3) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Ebenfalls ist ein Mehrkomponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen, die Persulfatsalze und gegebenenfalls das Alkalisierungsmittel sowie weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente eine Wasserstoffperoxid und/oder

dessen Additionsverbindungen enthaltende wässrige kosmetische Zubereitung ist.

Als Wasserstoffperoxid kommt eine wässrige Zubereitung (zum Beispiel Lösung oder Emulsion) in Betracht, welche 1 bis 12 Gewichtsprozent, vorzugsweise 6 bis 9 Gewichtsprozent, an Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat enthält.

Das Gewichtsverhältnis zwischen Farbträgermasse und Wasserstoffperoxidzubereitung beträgt hierbei vorzugsweise etwa 1:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (A1) bzw. Komponente (A2)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sind.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1), (A2) und (A3) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der

Kupplersubstanz und des Oxidationsmittels mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächen-aktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäure-alkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haar-vorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungs-stoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche wecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure,

Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Färbemittel stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die pH-Werte der Farbträgermasse des Oxidationsmittels sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird.

Das gebrauchsfertige Mittel (A) weist einen basischen pH-Wert von größer 7, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11, auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)-amino-methan, Monoethanolamin und Triethanolamin, oder Mischungen von organischen Aminen und Ammoniak sowie anorganische Basen wie Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Alkalicarbonate oder Erdalkalicarbonate, oder alkanisches Natriumsilikat Verwendung finden können.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der einzelnen Komponenten (beispielsweise (A1), (A2) und (A3)), ggfs. unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel, hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure

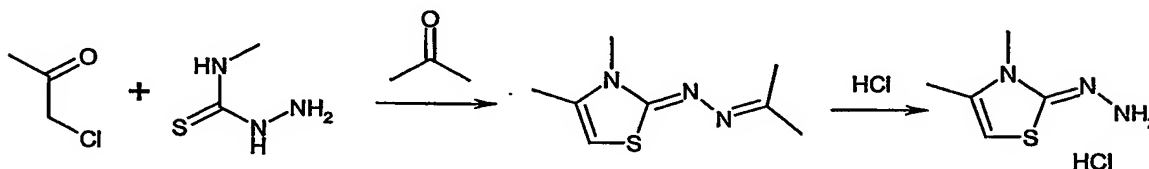
oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird die Keratinfaser getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmässige und dauerhafte Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, die das komplette Farbspektrum abdecken und sich insbesondere durch ihre besondere Farbintensität und Leuchtkraft, auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiel 1: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**



#### **Stufe 1: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon**

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

Schmelzpunkt: 139 – 139,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,67 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,27 (d, J=0,9Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4));  $\delta$  = 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 169,16;  $\delta$  = 164,14;  $\delta$  = 139,02 (C(4));  $\delta$  = 103,36 (C(5));  $\delta$  = 34,47 (CH<sub>3</sub>N);  $\delta$  = 24,60;  $\delta$  = 19,91;  $\delta$  = 13,53 (CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 184 (M<sup>+</sup> +1)

### **Stufe 2: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)-hydrazon aus Stufe 1 werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt wird sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosa Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,58 (q, J=0,9 Hz, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,41 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,18 (d, J=0,9Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 144 (M<sup>+</sup> +1).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 172,30 (C(2));  $\delta$  = 138,79 (C(4));  $\delta$  = 101,43 (C(5));  $\delta$  = 32,92 (CH<sub>3</sub>N);  $\delta$  = 13,40 (CH<sub>3</sub>-(C4)).

CHN-Analyse:

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):

	% C	% H	% N	%S	%Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,30	21,00	15,40	16,80



**Beispiele 2 – 9:      Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
0,50 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Kuppler gemäß Tabelle 1
0,67 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden 3,3 g der Komponente (A1) mit Komponente (A2) versetzt und dann mit 6,6 g einer 9%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung auf 9,5 eingestellt. Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Naturhaarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kuppler sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Amin bzw. Phenol (Menge in g)</b>	<b>Farbton nach der Färbung</b>
<b>2</b>	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	rubinrot
<b>3</b>	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol-sulfat (0,66 g)	mahagoni
<b>4</b>	2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol –sulfat (0,74 g)	mahagoni
<b>5</b>	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	dunkel-violett
<b>6</b>	3-Aminophenol (0,27 g)	kupferrot
<b>7</b>	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	goldgelb
<b>8</b>	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	gelborange
<b>9</b>	1-Naphthol (0,36 g)	orangerot

**Beispiele 10-17:    Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)- thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	Kuppler gemäß Tabelle 2
0,67 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden 3,3 g der Komponente (A1) mit Komponente (A2) versetzt und dann mit 6,6 g einer 9%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit einer 25%igen wässrigen Ammoniak auf 10 eingestellt. Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Naturhaarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kuppler sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

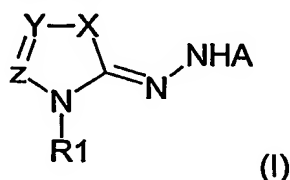
Bsp. Nr.	Verwendetes Amin bzw. Phenol (Menge in g)	Farbton nach der Färbung
10.	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	bordeauxrot
11.	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol-sulfat (0,67 g)	dunkel bordeauxrot
12.	2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol-sulfat (0,75 g)	dunkel bordeauxrot
13.	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	blau

14.	3-Aminophenol (0,27 g)	himbeerrot
15.	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	kupferrot
16.	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	kupferfarben
17.	1-Naphthol (0,36 g)	rosa

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gebrauchsfertiges Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern (A) auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches einen basischen pH-Wert aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R1 und R2 gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, einer C(O)-Alkylgruppe, eine C(O)-Phenylgruppe, eine C(O)NH-Alkylgruppe, eine C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;

**R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe darstellen;

und wenn **Y** und **Z** gleich C-R3 und C-R4 sind, **R3** und **R4** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannte Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz, und

(c) als Oxidationsmittel als Oxidationsmittel eine Kombination aus mindestens einem Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **X** gleich Schwefel ist, **Y** gleich C-R3 ist, **Z** gleich C-R4 ist und **A** ein Wasserstoffatom darstellt, oder (ii) **X** gleich N-R2 ist, **Y** gleich Stickstoff ist und **A** ein Wasserstoffatom darstellt.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-

2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-  
 methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Chlorphenyl)-  
 3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-  
 yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazol-  
 carbonsäureethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-  
 2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-  
 4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-  
 methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-  
 dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 4-Amino-2-  
 hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 3-Ethyl-4,5-dimethyl-  
 2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-  
 thiazolcarbonsäureethylester, 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-  
 diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-  
 phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-  
 (phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-  
 3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
 thiazolcarbonsäureethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-  
 2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-  
 nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-  
 2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-  
 benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-4-  
 benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-  
 benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-  
 benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-7-



benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazino-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-  
 benzothiazol-sulfonsäureamid, [(2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-6-  
 benzothiazolyl)oxy]essigsäure-hydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-  
 2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-  
 ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazino-2,3-  
 dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-  
 dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-  
 carboxaldehyd, 3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-  
 oxazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, 3-Phenyl-  
 2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
 1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-  
 on-hydrazon, 1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-  
 4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-  
 hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 4-Carboxy-  
 1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 4-Amino-1,3-dimethyl-4-  
 imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-  
 on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Diethyl-2-  
 benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-  
 hydrazon, 1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3,5-Trimethyl-2-  
 benzimidazolinon-hydrazon, 5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-

hydrazon, 5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 4,6-Dibrom-  
 1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-  
 benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-  
 hydrazon, 1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -  
 1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Diaminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-  
 hydrazon, 1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-  
 3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta^2$ -  
 1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-  
 triazolin-5-on-hydrazon, 4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-  
 hydrazon, 4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl- $\Delta^2$ -  
 1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-  
 on-hydrazon, 4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-  
 2-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -  
 1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Anilino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-  
 5-on-hydrazon, 2-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-  
 2-(methylthio)- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-(5-Hydrazono-4,5-  
 dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonylfluorid, 4-Methyl- $\Delta^2$ -  
 1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-  
 on-hydrazon, 4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-  
 3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -  
 1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-  
 5-on-hydrazon, 3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-  
 hydrazon, 3-Carboxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-

ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylen-dioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Persulfatsalz ausgewählt ist aus Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazon-Derivate der Formel (I), sowie die Kuppler-

substanzen und die Persulfatsalze jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

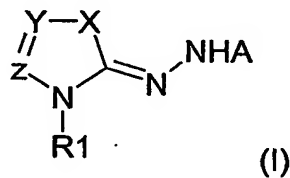
10. Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einer die Verbindung der Formel (I) enthaltenden Farbträgermasse (A1), einer die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthaltenden weiteren Farbträgermasse (A2) und einer Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden wässrigen Zubereitung (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes.

11. Mehrkomponenten-Kit bestehend aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen, die Persulfatsalze und gegebenenfalls das Alkalisierungsmittel sowie weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver (Komponente 1), und einer Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden wässrige kosmetische Zubereitung (Komponente 2).

12. Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Kupplersubstanz-Entwicklersubstanz-Kombination, welches einen basischen pH-Wert aufweist und mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz als Entwickler, mindestens eine übliche Kupplersubstanz sowie mindestens eine Kombination aus Persulfatsalzen und Wasserstoffperoxid oder dessen Additions-verbindungen als Oxidationsmittel enthält; ein Mehr-Komponenten-Kit und ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**